

50X1-HUM

Page Denied

Next 1 Page(s) In Document Denied

FOR OFFICIAL USE ONLY

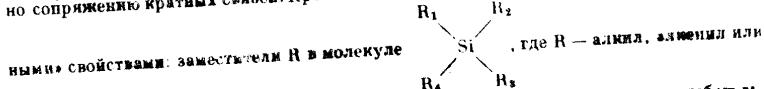
Том 2, № 5, 1961

ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ**Ю. П. Егоров, А. А. Лейтес и В. Ф. Миронов****СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ АЛЛИЛСИЛАНОВ, -ГЕРМАНОВ И -СТАННАНОВ**

Исследованные спектры комбинационного рассеяния аллилгермананов и аллилстаннанов. Показано, что аллильная группа, присоединенная к атомам Ge в Sn (так же как и Si) обладает совокупностью характеристикских частот, причем интенсивность соответствующих линий с ростом числа аллильных групп возрастает аддитивно. Найдено, что при замене в молекуле четвертвичного атома C на Si, Ge и Sn общий характер изменения спектра состоит в резком возрастании интенсивности линий, связанных с колебаниями, в которых принимает участие атом M; частоты колебаний при этом возникают. Интенсивность и положение остальных линий изменяются мало. Установлено, что специфическое взаимодействие атома M и связи C = C в β-положении по отношению к нему, усиливается при замене Si на Ge и Sn. Интенсивность линии, соответствующей колебанию двойной связи, при этом возрастает приблизительно в геометрической прогрессии.

Исследование взаимного влияния атомов в молекуле открывает новые возможности для углубления знаний о природе химической связи. Наши работы в этой области посвящены рассмотрению тех изменений, которые вызывает в органической молекуле замена четвертвичного атома углерода на гетероатомы: кремний, германий, олово. Этот ряд интересен потому, что здесь природа центрального атома изменяется от типичного неметалла — углерода — через элементы, обнаруживающие промежуточные свойства, — кремний и германий — к типичному металлу — олову.

Выполнениемами ранее сравнительное изучение химического поведения и спектров подобно построенных соединений углерода и кремния [1—5] показало, что атом Si способен взаимодействовать с кратными связями, расположенными в 3 положении к нему, и что это явление по своим спектральным и химическим проявлениям аналогично сопряжению кратных связей. Кроме того, атом Si обладает так называемыми «барьер-



арил, слабо взаимодействуют между собой, что приводит к появлению в колебательном спектре характеристических частот, присущих каждому из радикалов R у Si. Далее нами было показано [6—9], что эти же свойства сохраняются и еще усиливаются в спектрах германий- и оловоорганических соединений.

К настоящему времени в этом аспекте изучения спектры следующих рядов соединений: $(CH_3)_nM$ [10—14], $(CH_3)_nM - CH = CH_2$ [7], $(CH_3)_nM - CH - CH_2$ [6,8]. В работах [10—14] подробно исследованы колебательные спектры тетраалкилзамещенных C, Si, Ge, Sn (с расчетом силовых постоянных и колебательных частот), а также интенсивности линий, соответствующих полносимметричным колебаниям системы [14]. Из этих работ можно заключить, что при соответствующем переходе от C к Sn происходит понижение частот остова (с уменьшением постоянных взаимодействия между связями M — C), а также увеличение интенсивности линий комбинационного рассеяния, соответствующих колебаниям, в которых в той или иной мере принимает участие центральный атом M. В спектрах комбинационного рассеяния (KR) винилпроизводных M [7] при переходе от C к Sn наряду с указанными эффектами было обнаружено постепенное уменьшение интенсивности линий, соответствующих колебанию двойной связи C = C. В спектрах KR аллилпроизводных M [8] наблю-

FOR OFFICIAL USE ONLY

FOR OFFICIAL USE ONLY

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ АЛЛИЛСИЛАНОВ. ГЕРМАНОВ И СТАНАНОВ 563

дался рост интенсивности соответствующей линии примерно в отношении 1 : 2 : 4 : 8 при переходе C → Si → Ge → Sn.

В настоящей работе мы подробно изучили спектры КР аллилпроизводных элементов IV группы периодической системы. С этой целью нами были получены спектры КР следующих соединений, синтез которых описан ранее [15]:

- I. $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ *
- II. $(\text{CH}_3)_3\text{Ge} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$
- III. $(\text{CH}_3)_3\text{Ge} (\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_2$
- IV. $\text{CH}_3\text{Ge} (\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_3$
- V. $(\text{CH}_3)_3\text{Sn} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$

Используемые для сравнения данные о частотах и интенсивностях линий

в спектрах КР $(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_2$ и $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_3$ взяты из [5].

Спектры были получены на приборе ИСП-51 со средней камерой. Положение частот измерено путем сравнения со спектром железной дуги на компараторе ПЗА-2. Интенсивность в максимуме линии измерена методом фотографической фотометрии (фотофотометры МФ-2 и МФ-4) по методике [16] выражена в циклогексановой шкале (интенсивность в максимуме линии циклогексана 802 cm^{-1} принята за 250 ед.). В качестве эталона для сравнения мы использовали спектр $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, интенсивность линий которого в циклогексановой шкале надежно установлена в [5]. Для пересчета интенсивности на равное число молекул в рассеивающем объеме используется формула $I_M = I_0 d_0 M_0 / d'_0 M'_0$, где I_M — интенсивность на равное число молекул в рассеивающем объеме, I_0 — интенсивность, приведенная к единице объема; d_0 и d'_0 — удельный вес циклогексана и вещества соответственно; M_0 и M'_0 — молекулярный вес циклогексана и вещества соответственно. Нами были получены также данные о степени деполяризации p наиболее интенсивных линий КР**. С этой целью на сосуд с ассеивающим веществом надевался цилиндр из соответственно ориентированной циркониевой пленки. Поскольку нами не было соблюден ряд условий, необходимых для пренципиального измерения p (например, строгая параллельность возбуждающих лучей), наши данные о степени деполяризации носят полуоколичественный характер.

Спектры КР ($\Delta\nu$ в cm^{-1})

Первая цифра в скобках — интенсивность в максимуме линии в циклогексановой шкале, отнесенная к единице объема; вторая — степень деполяризации. Для каждого вещества приводится коэффициент для пересчета интенсивности на равное число молекул в рассеивающем объеме

$$k = \frac{d_0 M_0}{M_0 d'_0}$$

($\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$)*, 233 (8), 318 (25), 340 (30), 377 (10), 460 (10), 619 (40), 755 (70), 878 (20), 911 (3), 929 (22), 953 (5), 991 (5), 1024 (10), 1098 (15), 1139 (20), 1191 (30), 1288 (50), 1410 (25), 1440 (35), 1640 (90).

$$k = \frac{0.7787 \cdot 98}{84 \cdot 0.6827} = 1.33$$

($\text{CH}_3)_3\text{Ge} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$)*, 198 (150, дп), 263 (30; 0,87), 400 (40; 0,30), 526 (160; 0,20), 572 (300; 0,18), 600 (150; 1,0), 688 (25; 0,44), 759 (15), 806 (5), 890 (25), 930 (4, дп), 990 (4, дп), 1140 (260; 0,52), 1195 (10; 0,82), 1243 (25; 0,48), 1300 (70; 0,30), 1398 (25; 0,62), 1420 (15), 1630 (10; 0,26), 2909 (320; 0,22), 2935 (20), 2973 (125; 0,89), 2994 (75; 0,28), 3080 (25; 0,80)

$$k = \frac{0.7787 \cdot 159}{84 \cdot 0.9952} = 1.48$$

III. $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_2$ *, 184 (200), 195 (200), 254 (10), 272 (8), 374 (40; 0,45), 401 (60; 0,37), 521 (140; 0,25), 537 (80; 0,73), 585 (145; 0,39), 605 (80; 0,76), 690 (35; 0,81), 892 (60), 935 (10, дп),

* Спектр этого вещества опубликован в [16] по данным [17]. Интенсивности, полученные нами, несколько отличаются от приведенных в [16].

** Для $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ мы воспользовались данными о степени деполяризации, полученными в [17].

FOR OFFICIAL USE ONLY

FOR OFFICIAL USE ONLY

584

Ю. П. ЕГОРОВ, Л. А. ЛЕЙТЕС И В. Ф. МИРОНОВ

991 (10, дп), 1145 (290; 0,50), 1196 (25), 1246 (30), 1301 (125; 0,45), 1400 (50), 1412 (25),
 1629 (430; 0,20), 2907 (240; 0,17), 2930 (30), 2973 (90, дп), 2995 (140; 0,26), 3080 (40;
 0,70).

$$k = \frac{0,7787 \cdot 185}{84 \cdot 1,0337} = 1,86$$

IV. $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$,
 177 (80), 292 (50), 381 (40), 402 (85; 0,45), 512 (165; 0,15), 539 (70; 0,75), 596 (95;
 0,87), 688 (90; 0,73), 704 (60), 892 (27), 932 (30, дп), 990 (25, дп), 1145 (350, дп; 0,50);
 (35; 0,60), 1239 (45), 1301 (190; 0,30), 1398 (80; 0,50), 1426 (27), 1628 (540);
 2907 (200; 0,20), 2938 (95), 2976 (35), 2995 (230; 0,25), 3080 (50; 0,67)

$$k = \frac{0,7787 \cdot 211}{84 \cdot 1,0222} = 1,91$$

V. $(\text{CH}_3)_2\text{SnCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$,
 162 (320), 230 (45), 335 (5), 396 (70; 0,40), 482 (375; 0,27), 510 (1060; 0,12) (720;
 0,87), 671 (25), 862 (10), 930 (8, дп), 991 (6, дп), 1095 (640; 0,49), 1145 (82 (420;
 0,48), 1298 (130; 0,35), 1335 (10), 1375 (5), 1398 (60; 0,6), 1420 (5), 162 (0,30),
 2861 (30), 2912 (320; 0,28), 2988 (140), 3082 (30; 0,86).

$$k = \frac{0,7787 \cdot 205}{84 \cdot 1,2549} = 1,51$$

Как установлено в [5, 18], для аллильной группы, связанной с Si, характерны частоты: 410, 930, 990, 1155, 1300, 1395, 1630, 3080 cm^{-1} .

Согласно табл. 1, эти линии КР при замене Si на другие элементы в группе ведут себя по-разному. Одни (930, 990, 1300, 1398 и др.) при переходе от C к Sn не меняют своего положения, а интенсив-

МОМ

IV

V

VI

Таблица

Характеристические частоты аллильной группы в соединениях $(\text{CH}_3)_2\text{M} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ($\text{в } \text{см}^{-1}$)*

M	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\gamma_{-\text{C}-\text{C}-\text{C}}$	$\rho_{-\text{CH}=\text{CH}_2}$
C	1640 (120; 0,2)	460 (16; 0,5)	929 (1)
Si	1630 (210; 0,2)*	410 (35; 0,4)	930 (1)
Ge	1630 (370; 0,25)	400 (60; 0,3)	930 (6)
Sn	1625 (1020; 0,3)	396 (105; 0,4)	930 (1)

M	$\rho_{-\text{CH}=\text{CH}_2}$	$\beta_{\text{M}-\text{CH}_2-}$	$\beta_{-\text{C}-\text{C}-}$
C	991 (5, дп)		1288 (65)
Si	990 (5, дп)	1155 (110; 0,4)	1300 (10)
Ge	990 (6, дп)	1145 (390; 0,5)	1300 (10)
Sn	990 (8, дп)	1095 (960; 0,5)	1298 (2*)

M	$\alpha_{-\text{C}=\text{C}-}$	ν_{CH} (сумм. в группе $= \text{CH}_2$)	ν_{CH} (одиночн. в группе $= \text{CH}_2$)
C	1410 (35; 0,56)	3000 (70; 0,2)	3048 (35)
Si	1395 (30; 0,6)	3000 (110; 0,2)	3078 (35)
Ge	1398 (85; 0,6)	2994 (110; 0,25)	3040 (35)
Sn	1398 (90; 0,6)	2988 (210)**	3082 (55) (46)

* Первая цифра в скобках — интенсивность линий в максимуме, пересчитанная на равное число молекул в рассеивающем объеме; вторая — степень деполаризации.

** Наложение двух линий.

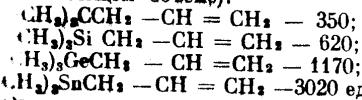
FOR OFFICIAL USE ONLY

FOR OFFICIAL USE ONLY

КОМПОНИЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ АЛЛИЛСИЛАНОВ, ГЕРМАНОВ И СТАННАНОВ 565

недавно растет. Поэтому можно утверждать, что эти линии связаны с такими колебаниями концевой группы $\text{CH} = \text{CH}_2$, достаточно удаленной от M, на которых природа атома M сказывается мало. Однако частота симметричного валентного колебания CH группы $\text{CH}_2 =$, равная приблизительно 3000 cm^{-1} в спектрах $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, неожиданно понижается у $(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ — 2994 cm^{-1} , а в спектре $(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, соответствующая линия, вероятно, сливается с линией, соответствующей антисимметричному валентному колебанию CH группы CH_2 (2988 cm^{-1}).

Особенно интересно, что линия, соответствующая валентному колебанию двойной связи $\text{C} = \text{C}$, почти не меняет своего положения при замене центрального атома, но интенсивность ее в максимуме, как было сказано выше, возрастает в отношении приблизительно 1 : 2 : 4 : 8. Измерив интегральную интенсивность* этой линии, мы получили принципиально те же результаты (в пересчете на равное число молекул в рассеивающем объеме):



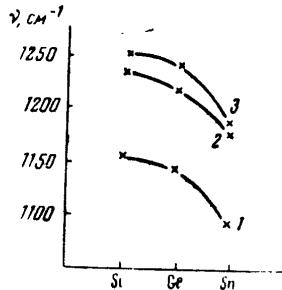
Таким образом, что полуширина линии при переходе $\text{C} - \text{Sn}$ почти не изменяется.

Линия, имеющая частоту 1155 cm^{-1} в спектре $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, при замене Si на Ge и Sn значительно занимается по частоте и резко возрастает по интенсивности; при этом заметно увеличивается полуширина этой линии; поэтому интенсивность в максимуме уже не может явиться правильной ее характеристикой. Интегральная интенсивность этой линии оказалась равна (в пересчете на равное число молекул в рассеивающем объеме) в спектре $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ — 440 ед., $(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ — 2400 ед., $(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ — 9000 ед. Как отмечалось ранее [3, 6, 18], эта линия присутствовала в спектрах только тех кремнийорганических соединений, где атом Si расположен в β-положении к кратной связи или ароматическому кольцу. Отнесение этой линии, данное ранее [6, 18], было ошибочным. Мы считаем, что более правильно отнести ее к деформационному колебанию угла $\text{M} - \text{C} - \text{H}$ в аллильной группе. Этот вывод следует из сопоставления положения частот данного колебания и колебаний угла $\text{M} - \text{C} - \text{H}$ в группах CH_3 и C_2H_5 , связанных с M (рисунок). Сходный характер изменения частот этих колебаний при замене центрального атома M указывает на их родственное происхождение. Что касается частот колебаний метильных групп, то характер их изменения тот же, что и у тетраметилпроизводных.

Молекулы типа $(\text{CH}_3)_3\text{M} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ можно приближенно рассматривать как принадлежащие к точечной группе симметрии C_{3v} . В такой системе имеются два валентных симметричных колебания остова типа A_1 , и одно дважды вырожденное типа E .

В табл. 2 приведены частоты, интенсивности, пересчитанные на равное число молекул в рассеивающем объеме (как в максимуме, так и интеграль-

* Интегральная интенсивность была измерена на приборе ИСП-51 с приставкой ФЭП-1 по методике [18] и выражена в циклогексановой шкале (интегральная интенсивность линии 802 cm^{-1} циклогексана принята за 500 ед.).



Частоты деформационного колебания угла $\text{M} - \text{C} - \text{H}$:

- 1 — в $\text{M} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$,
2 — в $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$,
3 — в $\text{M} - \text{CH}_3$,

FOR OFFICIAL USE ONLY

FOR OFFICIAL USE ONLY

566

Ю. П. ЕГОРОВ, Л. А. ЛЕРТЕС И В. Ф. МИРОНОВ

ные, поскольку линии заметно меняют полуширину), а также степени деполяризации линий, соответствующих валентным колебаниям остова исследованных молекул. Обращает на себя внимание тот факт, что интенсивность линии A_1' при переходе $\text{Si} \rightarrow \text{Sn}$ возрастает медленнее, чем у линий A_1'' и E . Это, по-видимому, связано с тем, что колебания типа A_1'' и E происходят с преимущественным изменением координат $M - C_{\text{металл}}$.

Системе $M - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$, а колебание типа A_1' — с преимущественным изменением координаты $M - C_{\text{аллил}}$.

В пользу этого говорят как расчет частот остова молекулы ($\text{CH}_3)_2\text{M} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ (5), так и изменение интегральной интенсивности линии, соответствующей колебанию остова типа A_1' , при переходе $\text{Si} \rightarrow \text{Sn}$, которое имеет тот же характер, что и линия, соответствующая колебанию двойной связи $C = C$. Это последнее обстоятельство может в какой-то мере свидетельствовать о взаимодействии электронных облаков связей $M - C_{\text{аллил}}$ и $C = C$ (ср. эффект сопряжения кратных связей).

Таблица 2

Частоты и интенсивности валентных колебаний остова молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{M} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ (где $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)^a

Тип колебания	Частоты в см ⁻¹		
	Si	Ge	Sn
A_1'	556 (220, 610; 0,18)	526 (240, 1050; 0,20)	482 (560, 1400; 0,17)
A_1''	630 (100, 370; 0,15)	572 (450, 1320; 0,18)	510 (1600, 1700; 0,17)
E	699 (45, 275; 0,90)	600 (240, 1250; 1,0)	532 (1000, 1400; 0,87)

^a Первая цифра в скобках — интенсивность в максимуме линии; вторая — интегральная интенсивность; третья — степень деполяризации.

Вообще говоря, при переходе $C \rightarrow \text{Sn}$ и следование ожидать изменения интенсивности линий, соответствующих колебаниям, в которых принимают участие центральный атом M , так как повышение металлических свойств центрального атома связано с большей подвижностью его внешних электронов. Также не вызывает удивления и малое изменение интенсивности линий, соответствующих колебаниям связей и углов, удаленных от M . Однако факты неожиданного увеличения интенсивности линии, соответствующей колебанию двойной связи, в спектрах аллиловых соединений и уменьшения интенсивности этой же линии в спектрах виниловых соединений при переходе $C \rightarrow \text{Sn}$ нельзя объяснить только исходя из уменьшения поляризуемости M ; эти факты требуют привлечения дополнительных гипотез. Такой гипотезой является упомянутые выше представления об особом взаимодействии электронной оболочки атома M ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) с кратной связью, выдвиннутое нами при изучении кремниорганических соединений. Если атом M расположен в β-положении к кратной связи, то это взаимодействие, как сказано выше, по своим проявлениям аналогично сопряжению кратных связей. При замене Si на Ge и Sn это взаимодействие, очевидно, усиливается, что следует, например, из рассмотрения изменения интенсивностей линий, соответствующих колебаниям двойной связи в спектрах аллилов и винилов I ($C = C_{\text{аллил}}$; $I(C = C)_{\text{винаил}}$, которое для Si равно 4,2, для Ge — 11,2, для Sn — 37,9.

FOR OFFICIAL USE ONLY

FOR OFFICIAL USE ONLY

КОМПИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ АЛЛИЛСИЛАНОВ. ГЕРМАНОВ И СТАНАНОВ 567

Без расчета форм колебаний молекул трудно сделать определенные предположения о причинах этого явления, но несомненно, что немалую роль играет наличие у атомов Si, Ge, Sn (в отличие от C) вакантных орбит, которые, по мнению ряда авторов [20–22], могут даже принимать участие в образовании химической связи.

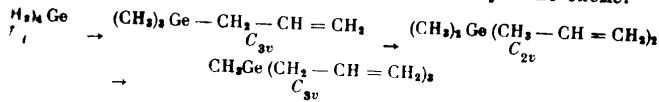
Для подтверждения «барьерного» характера центрального атома и вытекающих отсюда аддитивных свойств спектра КР нами были получены спектры $(\text{CH}_3)_n\text{Ge}(\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{CH}_2)_n$ и $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{CH}_2)_n$. Оказалось, что частоты, характерные для группы $-\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{CH}_2$, уменьшились примерно вдвое и втрое соответственно, так же, как это имело место для аллилсиланов. Это иллюстрируется табл. 3, в которой приведены интенсивности линий (в пересчете на равное число молекул в рассматриваемом объеме), деленные на число аллильных групп в молекуле.

Таблица 3

Интенсивности, приходящиеся на одну аллильную группу в спектрах $(\text{CH}_3)_n\text{Ge}(\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{CH}_2)_{4-n}$ ($n = 3, 2, 1$)

Частота, cm^{-1}	Интенсивность линии, деленная на число аллильных групп в молекуле		
	$(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2)_2$	$\text{CH}_3\text{Ge}(\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{CH}_2)_3$
60		50	53
15	100	105	23
35	35	42	120
370	370	355	50
110	110	115	345
35	35	32	140
			31

Спектры аллилгерманов дают возможность проследить переход частот острова (см. табл. 4) при изменении симметрии молекулы по схеме:

Таблица 4
Частоты острова метилаллилгерманов

Симметрия	T_d	C_{3v}	C_{2v}	C_{3v}
одинаковая	$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$	$(\text{CH}_3)_2\text{GeCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_3$
частоты, cm^{-1}	$A_1 558 (n) \rightarrow A_1 526 (0,20) \rightarrow$	$A_1 521 (0,25) \rightarrow A_1 512 (0,15)$		
		$B_1 537 (0,73) \rightarrow E_1 539 (0,76)$		
	$A_1 572 (0,18) \rightarrow$	$A_1 585 (0,39) \rightarrow A_1 596 (0,38)$		
	$F_1 595 (\text{дп}) \rightarrow E 600 (1,0) \rightarrow$	$B_2 605 (0,76)$		

Таким образом, рассмотрение имеющихся в литературе, а также полученных нами спектров кремний-, германий- и оловоорганических соединений, позволяет сделать общий вывод, что по мере замены центрального

атома M в молекуле $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ M \\ | \\ R_2 \\ | \\ R_3 \end{array}$ в ряду $\text{C} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$ взаимодействие заменяется.

FOR OFFICIAL USE ONLY

FOR OFFICIAL USE ONLY

568

Ю. П. ЕГОРОВ, Л. А. ЛЕЙТЕС И В. Ф. МИРОНОВ

стителей R между собой ослабляется, а взаимодействие сидней внутри каждого R с электронной оболочкой центрального атома усиливается.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никитин, А. А. Бугоркова. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 56 (1956).
2. Ю. П. Егоров, Е. А. Чернышев. Материалы X совещания по спектроскопии, I, 390 (1957).
3. Ю. П. Егоров, Л. А. Лейтес, И. Г. Телстикова, Е. А. Чернышев. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 445 (1961).
4. Ю. П. Егоров. Труды конференции «Хлорина и практическое применение креозольформальдегидных соединений», вып. 3, стр. 37, ЦБТИ, Л., 1958.
5. Ю. П. Егоров. Канд. диссертация, МГУ, 1957.
6. Ю. П. Егоров. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 126 (1957).
7. В. Ф. Миронов, Ю. П. Егоров, А. Д. Петров. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1400 (1959).
8. Ю. П. Егоров, Л. А. Лейтес. Материалы XIII совещания по спектроскопии (в печати).
9. Ю. П. Егоров, Л. А. Лейтес, Г. Я. Зуева, В. А. Покомаренко. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (1961) (в печати).
10. D. H. Rank, B. D. Saksena, E. R. Shull. Disc. Faraday Soc., 9, 187 (1950).
11. W. F. Edgell, C. H. Ward. J. Amer. Chem. Soc., 77, 6480 (1955).
12. H. Siebert. Z. anorgan. allgem. Chem., 268, 3, 177 (1952).
13. E. R. Lippincott, M. C. Tobin. J. Amer. Chem. Soc., 75, 4441 (1953).
14. D. N. Waters, L. A. Woodward. Proc. Roy. Soc., A246, 119 (1958).
15. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, И. Е. Долгий. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1146 (1956).
16. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский. Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов. Изд-во АН СССР, М., 1956.
17. W. G. Brauer, D. F. Sroopak, M. R. Fenster. Anal. Chem., 22, 1074 (1950).
18. Ю. П. Егоров, П. А. Бажулин. Докл. АН СССР, 88, 647 (1953).
19. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. И. Глуховцев, Ю. П. Егоров. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1094 (1957).
20. F. G. A. Stone, D. Seydel. J. Inorgan. Nucl. Chem., 1, 112 (1953).
21. D. P. Craig. J. Chem. Soc., 332 (1954).
22. J. Chatt, A. A. Williams. J. Chem. Soc., 4403 (1954).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Статья поступила
18 ноября 1960 г.

FOR OFFICIAL USE ONLY

